

Dispergiermittel

Die Erfindung betrifft Dispergiermittel auf der Basis von Polyoxyalkenyl-funktionellen Copolymerisaten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Mörtelmassen auf der Basis von anorganischen Bindemitteln wie Zement, Kalk und Gips werden zur Verbesserung deren Verarbeitbarkeit, beispielsweise deren Fließfähigkeit, Dispergiermittel zugesetzt. Um solche Mörtelmassen in einer verarbeitbaren Konsistenz zur Verfügung zu stellen, ist im allgemeinen wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den Aushärtungs- bzw. Hydratationsschritt zur Verfestigung des Mörtels. Dieser überschüssige, bei der Aushärtung verdunstende Wasseranteil führt zur Verschlechterung der mechanischen Festigkeit der Baustoffmassen. Um die Konsistenz, das heißt die Fließfähigkeit von Mörtelmassen bei einem gegebenen Wasser-Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Dispergiermittel, sogenannte Verflüssiger zugegeben.

Als Verflüssiger für fließfähige hydraulisch abbindende Mörtelsysteme sind aus der WO-A 97/13732 Stoffe auf der Basis von Ligninsulfonat bekannt. Die DE-A 19538821 beschreibt Sulfonat-haltige Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-S-Triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Formaldehyd. In der WO-A 00/75208 werden Kondensate von sulfonierten Aromaten und Formaldehyd beschrieben. Derartige Verflüssiger sind jedoch teilweise - zumindest für Innenanwendungen, wegen der Freisetzung von Formaldehyd - ökologisch umstritten.

Bekannt sind weiterhin, beispielsweise aus der DE-A 19539460, Verflüssiger für zementäre Systeme auf der Basis von 2-Methyl-2-Acrylamidopropansulfonsäure oder anderen starken Polyelektrolyten. Diese Dispergiermittel können in der Regel nur in Kombination mit emulgatorstabilisierten Polymerdispersionen verwendet werden. In Verbindung mit den im Baubereich mehrheitlich verwendeten polyvinylalkoholstabilisierten Dispersio-

nen haben diese den Nachteil, dass sie zu einer massiven Destabilisierung von Polymerdispersionen (bis hin zur Koagulation) oder den daraus hergestellten Redispersionspulvern führen. Sollte eine Abmischung mit Polyvinylalkohol-stabilisierten
5 Dispersionen nicht sofort koagulieren, so äußert sich dies vornehmlich darin, dass in der Anwendung die zementären Mischungen bereits beim Anrühren stark ansteifen, frühzeitig erstarren oder die geforderten Ausbreitmaße von hydraulisch abbindenden Spachtelmassen nicht mehr erreicht werden. Dazu
10 kommt meist ein starkes Schwinden der Zementmatrix, das bis zu einer Rißbildung führen kann.

Ein weiterer Nachteil der bisher genannten Verflüssiger ist das Faktum, dass die verflüssigende Wirkung nicht über einen
15 ausreichend langen Zeitraum anhält. Dies führt zu einer Verkürzung der Verarbeitungszeit, welche dann problematisch wird, wenn zwischen Anrühren der Baustoffmasse und deren Verarbeitung ein längerer Zeitraum liegt.

20 Eine länger anhaltende verflüssigende Wirkung zeigen sogenannte Hochleistungsverflüssiger. Aus der EP-A 792850 sind zementäre Zusammensetzungen bekannt, welche als Verflüssiger Copolymere enthalten aus kurzkettigen Polyalkylenglykol-(meth)acrylaten, langkettigen Polyalkylenglykol-(meth)acrylaten und
25 ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Die EP-A 590983 betrifft Zementverflüssiger auf der Basis von Copolymeren aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonaten, Polyethylenglykol-(meth)allylether, Ester der (Meth)acrylsäure mit Polyethylenglykolmonoethern, sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäureester. In der DE-A 10063291 werden Zementverflüssiger auf
30 Polycarboxylat-Basis beschrieben, wobei im Copolymer noch Comonomereinheiten mit Polyoxyalkylen-Gruppen und Comonomereinheiten mit OH-, CO- oder Sulfonat-Gruppen enthalten sind. Die EP-A 816298 beschreibt Verflüssiger, welche durch Copolymerisation von Polyoxyethylen-funktionellen Monomeren, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-haltigen Monomeren und ethylenisch ungesättigten sulfonatfunktionellen Comonomeren erhalten werden.
35

Diese Verflüssiger zeichnen sich durch längeranhaltende verflüssigende Wirkung aus, neigen aber zur Wasserabsonderung (Bluten). Damit einher gehen eine erschwerte Verarbeitung (Verteilung auf dem zu glättenden Untergrund) und eine geringe Selbstheilung.

Weiterhin wird Casein als Verflüssiger in fließfähigen hydraulisch abbindenden Mörtelsystemen eingesetzt. Casein bietet einzigartige Verlaufs-, Verarbeitungs- und Selbstheilungseigenschaften für fließfähige hydraulisch abbindende Mörtelsysteme und weist zusätzlich einen Bindemittelcharakter auf. Casein ist ein Milcheiweiß, das durch Säurefällung erhalten wird. Es ist - abhängig von der jeweiligen Saison und Futterqualität - durch starke Qualitätsschwankungen gekennzeichnet. Dies erschwert den Einsatz in fließfähigen hydraulisch abbindenden Mörtelsystemen. Weiterhin neigen caseinhaltige fließfähige hydraulisch abbindende Mörtelsysteme nach der Verarbeitung zur Bildung von Schimmelpkulturen, was in Wohnbereichen nicht wünschenswert ist.

Es bestand daher die Aufgabe, Dispergiermittel zur Verfügung zu stellen, welche in zementären Systemen eine langanhaltende verflüssigende Wirkung zeigen, sowohl mit emulgator- als auch schutzkolloid-stabilisierten Systemen verträglich sind, und die vorteilhaften rheologischen Eigenschaften von Casein zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind Dispergiermittel auf der Basis von Copolymerisaten erhältlich durch Polymerisation von

a) 5 bis 70 Gew.-% einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Anhydride, mit jeweils 4 bis 8 C-Atome, sowie (Meth)acrylsäuremonoester von Dialkoholen mit 2 bis 8 C-Atomen,

b) 1 bis 40 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, sulfonat- oder sulfat-funktionelle Verbindungen,

c) 10 bis 80 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Verbindungen von Polyethylenglykolen mit 1 bis 300 Ethylenoxideinheiten, und endständigen OH-Gruppen oder Ethergruppen -OR', wobei R' ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Rest mit 1 bis 40 C-Atomen sein kann,

d) 5 bis 80 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Verbindungen von Polyalkylenglykol mit 1 bis 300 Alkylenoxideinheiten von Alkylengruppen mit 3 bis 4 C-Atomen, und endständigen OH-Gruppen oder Ethergruppen -OR', wobei R' ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Rest mit 1 bis 40 C-Atomen sein kann, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Geeignete Monomere a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, sowie die Salze der genannten Carbonsäuren, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Salze. Die Monomereinheiten a) sind vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% copolymerisiert.

Geeignete Monomere b) sind Vinylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Styrolsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Methallylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, p-Methallyloxyphenylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, und Sulfonsäuren der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{X}-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{H}$ sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wobei X = O oder NH, und R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind und die Bedeutung H und C₁- bis C₃-Alkyl haben, und R⁴ C₁- bis C₄-Alkylen ist. Bevorzugt werden 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Methallylsulfonsäure sowie jeweils deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze. Besonders bevorzugt sind Gemische aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure(salz) und Methallylsulfonsäure(salz). Die Monomereinheiten b) sind vorzugsweise in einer Menge von 1

bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% copolymerisiert.

Bevorzugte Monomere c) sind die Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polyethylenglykolen und deren Alkylether mit 1 bis 6 C-Atomen, jeweils mit 1 bis 150 Ethylenoxideinheiten. Besonders bevorzugt sind die Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polyethylenglykolen mit jeweils 20 bis 150 Ethylenoxideinheiten und jeweils mit endständiger Hydroxy-Gruppe oder Methoxygruppe. Die Monomereinheiten c) sind vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-% copolymerisiert.

Bevorzugte Monomere d) sind die Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polypropylenglykolen und Polybutylenglykolen sowie deren Alkylether mit 1 bis 6 C-Atomen, mit jeweils 3 bis 100 Alkylenoxideinheiten. Besonders bevorzugt sind die Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polypropylenglykolen mit 3 bis 50 Propylenoxideinheiten und mit endständiger Hydroxy- oder Methoxygruppe. Vorzugsweise sind die genannten Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polypropylenglykolen bzw. Polybutylenglykolen in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-% copolymerisiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform leiten sich die Monomereinheiten d) von Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern von Polypropylenglykolen und Polybutylenglykolen ab, besonders bevorzugt Polypropylenglykolen ab, welche 3 bis 35 Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten enthalten, auf welche 5 bis 80 Ethylenoxid-Einheiten aufgekappt sind. Diese Monomereinheiten sind in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-% copolymerisiert.

Gegebenenfalls können noch hydrophobe Comonomereinheiten e) enthalten sein, welche sich von (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen oder Vinylaromaten ableiten. Beispiele hierfür sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Nor-

bornylacrylat, Styrol und Vinyltoluol. Falls Comonomereinheiten e) enthalten sind, dann in einer Menge von 0.5 bis 10 Gew.-%.

5 Die Herstellung der Copolymerisate erfolgt mittels radikalisch initierter Polymerisation, vorzugsweise in wässrigem Medium bei einer Temperatur von 40°C bis 95°C, oder in einer Masse-Lösungs- oder Gelpolymerisation bei einer Temperatur von 40°C bis 150 °C. Geeignete Initiatoren sind wasserlösliche Initia-
10 toren wie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, tert.-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)di-
15 hydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Es können auch Kombinationen aus den genannten Initiatoren mit Reduktionsmitteln
20 eingesetzt werden. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxylsäure wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfinat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmit-
25 telmenge beträgt vorzugsweise 0.01 bis 2.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.

Zur Steuerung des Molekulargewichts können während der Polymerisation regelnde Substanzen eingesetzt werden. Falls Regler
30 eingesetzt werden, werden diese üblicherweise in Mengen zwischen 0.01 bis 5.0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, eingesetzt und separat oder auch vorgemischt mit Reaktionskomponenten dosiert. Beispiele solcher Substanzen sind n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Mercaptopropionsäure, Mercaptopropionsäuremethylester, Isopropanol und
35 Acetaldehyd.

Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert dosiert werden.

Die damit erhältlichen wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen der Copolymerisate können als solche als Dispergiermittel eingesetzt werden. Die Lösungen oder Dispersionen können auch getrocknet werden, beispielsweise mittels Walzen- oder Sprühtrocknung, und die Copolymerisate als Pulver eingesetzt werden. Unabhängig von der Darreichungsform eignen sich die Copolymerisate zur Verwendung als Dispergiermittel. Vorzugsweise als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von wässrigen Dispersionen.

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die als Zementverflüssiger. Bei einer Verwendung der getrockneten oder gelösten Dispergiermittel ohne Polymervergütung werden diese mit 0.1 bis 0.7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der zementären Trockenmischung, eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Dispergiermittel als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von wässrigen Dispersionen von Homo- oder Mischpolymerisaten aus einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide eingesetzt, und die damit erhältlichen, in Wasser redispersierbaren Redispersionspulver zur Modifizierung von Baustoffmassen eingesetzt. Am meisten bevorzugt wird die Verwendung der die Dispergiermittel enthaltenden Redispersionspulver als Zusatz mit verflüssigender (dispergierender) Wirkung, insbesondere für mineralische Bindemittelsysteme oder pigmenthaltige Zubereitungen.

Beispiele für bevorzugte Homo- und Mischpolymerisate sind Vinylacetat-Homopolymerisate, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und
5 einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisate von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisate, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisate.

10 Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Polymerpulver werden die wässrigen Dispersionen der Polymerisate, nach Zusatz der erfindungsgemäßen Dispergiermittel als Verdüsungshilfe, getrocknet, beispielsweise mittels Wirbelschichttrocknung, Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung. Vorzugsweise werden die
15 Dispersionen sprühgetrocknet. Die Sprühtrocknung erfolgt dabei in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im
20 allgemeinen im Bereich von 45°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

In der Regel wird das Dispergiermittel in einer Gesamtmenge
25 von 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt. Das heißt die Gesamtmenge an Dispergiermittel vor dem Trocknungsvorgang soll mindestens 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil betragen; bevorzugt werden 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf den Polymeranteil ein-
30 gesetzt.

Die damit erhältlichen, in Wasser redispergierbaren Polymerpulver-Zusammensetzungen können in den dafür typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemi-
35 schen Produkten, gegebenenfalls in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-, Phosphatzement), oder Gips, Kalk und Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, insbeson-

dere Fliesenkleber und Vollwärmeschutzkleber, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und Farben. Besonders bevorzugt in selbstverlaufenden Bodenspachtelmassen und Fließestrichen.

5

Typische Rezepturen von selbstverlaufenden, hydraulisch abbindenden Massen enthalten

100 bis 500 Gew.-Teile Zement wie Portlandzement und/oder Tonerdezement,

10 300 bis 800 Gew.-Teile Füllstoffe wie Sand und/oder Kalksteinmehl und/oder Silicastäube und/oder Flugaschen,

0 bis 200 Gew.-Teile Anhydrit, Halbhydrat und/oder Gips,

0 bis 50 Gew.-Teile Calciumhydroxid,

0 bis 5 Gew.-Teile Entschäumer,

15 0.5 bis 10 Gew.-Teile Dispergiermittel,

1 bis 100 Gew.-Teile Redispersionspulver,

0.5 bis 5 Gew.-Teile Verzögerer wie Weinsäure, Citronensäure oder Saccharide,

20 0.5 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger beispielsweise Alkalicarbonat,

0.2 bis 3 Gew.-Teile Verdicker wie Celluloseether,

wobei sich die Anteile auf 1000 Gew.-Teile aufaddieren, und die Trockenmischung, je nach gewünschter Konsistenz mit der entsprechenden Menge Wasser angerührt wird.

25

Mit der erfindungsgemäßen Vorgehensweise werden Dispergiermittel erhalten, die in der Anwendung für selbstverlaufende Spachtelmassen (SVM) eine den caseinhaltigen Massen vergleichbare Verarbeitungskonsistenz (Rheologie) und Selbstheilung

30

aufweisen. Weiterhin sind diese Produkte wenig empfindlich gegenüber Bakterienbefall und mit gleichbleibender Qualität herstellbar. Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel sind vollständig mit emulgator- oder polyvinylalkoholstabilisierten

Dispersionen verträglich und können damit sehr einfach beispielsweise durch Sprühtrocknung in redispergierbare Dispersi-

35

onspulver überführt werden.

Die Rheologie von selbstverlaufenden, hydraulisch abbindenden Massen läßt sich mittels folgender Kenngrößen charakterisieren:

Speichermodul G' [Pa]:

- 5 Maß für die während des Scherprozesses in der Substanz gespeicherte Deformationsenergie. Diese Energie steht nach der Entlastung vollständig zur Verfügung. G' repräsentiert das elastische Verhalten der Messprobe.

Verlustmodul G'' [Pa]:

- 10 Maß für die während des Scherprozesses in der Substanz verbrauchte und danach für die Substanz verlorene Deformationsenergie. Diese Energie wird entweder zur Veränderung der Probenstruktur aufgebraucht und/oder an die Umgebung abgegeben. G'' repräsentiert das viskose Verhalten der Messprobe.

- 15 Verlustfaktor $\tan \delta = G''/G'$:

Quotient der verlorenen und gespeicherten Deformationsenergie
Der Verlustfaktor gibt das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil des Deformationsverhaltens an.

- 20 Bisher bekannte Hochleistungsverflüssiger zeigen in den Zementleimmischungen im linear-viskoelastischen (LVE) Bereich eine Rheologie, wie sie in Figur 1 zu sehen ist. Speicher- und Verlustmodul liegen zu Beginn der Messung bei niedriger Scherbelastung auf gleichem Niveau (Fig. 1/I). Bei caseinhaltigen
25 Proben liegt der Speichermodul über dem Verlustmodul. Bei Belastung außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs (Abschnitt x/II) fällt der Speichermodul bei den Mischungen mit synthetischen Verflüssigern sehr stark und sofort ab (Fig. 1/II), im Gegensatz zu einer Mischung, die mit Casein modifiziert ist (Fig. 2/II). Eine Deformation außerhalb des LVE-Bereiches bewirkt in diesem Fall auch eine Erniedrigung der Speicher- und Verlustmodule, der Speichermodul ist aber noch
30 sehr gut meßbar (Fig. 2/II). Dies kommt auch in ansteigenden Verlustfaktoren während der Belastungsphase zum Ausdruck. Es
35 resultiert im allgemeinen ein Tangens des Verlustwinkels von < 80.

Wird die zwischenzeitlich erhöhte Deformation auf das Ausgangsniveau zurückgenommen, so wird bei konventionellen (Hochleistungs)Verflüssigern ein sehr schnelles Relaxieren des zementären Systems beobachtet (Fig. 1/III), während bei caseinhaltigen Zementleimen die Relaxation vergleichsweise langsam abläuft (Fig. 2/III). Dabei übersteigt innerhalb weniger Minuten, im allgemeinen innerhalb weniger als 15 Minuten, der Speichermodul wieder den Verlustmodul, das Ausgangsniveau wird wieder erreicht. Dies ist eine mögliche Erklärung für die sehr gute Selbstheilung von caseinhaltigen Selbstverlaufsmassen.

Die neuen synthetisch hergestellten Produkte zeichnen sich durch dem Casein vergleichbare rheologische Eigenschaften in fließfähigen hydraulisch abbindenden Mörtelsystemen aus: Auch hier wird im Bereich I (Fig. 3/I) ein gegenüber dem Verlustmodul erhöhter Speichermodul gefunden. In Bereich II (Fig. 3/II) zeigt sich - wie auch bei caseinhaltigen SVM - ein langsamer Abfall des Speichermoduls auf einen meßbaren Wert, und beim Relaxieren wird ebenfalls ein Überschneiden der Meßkurven von Speicher- und Verlustmodul beobachtet. Der Speichermodul liegt daraufhin wieder auf höherem Niveau als der Verlustmodul.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiele:

Beispiel 1:

In einem 16 l Reaktor wurden 11.74 l demineralisiertes Wasser, 234 g Acrylsäure, 1.50 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-Methylether (45 EO-Einheiten) (Bisomer[®] S20W, 60 % in H₂O), 336.3 g Kalium-2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat (50 % in H₂O) und 234.0 g Methacrylat-Polypropylenglykol (9 PO-Einheiten) (Blemmer[®] PP500) vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 80°C erwärmt und danach eine Stoßdosierung von 210 g des Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (WAKO[®] V50, 3 % in H₂O) zugegeben. Die Initiator dosierung wurde nach 5 Minu-

ten mit 400 g/h eingefahren und lief über eine Zeitraum von 2.5 Stunden.

Danach wurde noch eine Stoßdosierung von 75 g der Initiatorlösung zugegeben, für 30 Minuten die Temperatur bei 80°C gehalten und anschließend der Ansatz auf 25°C abgekühlt.

Man erhielt eine 8.9 %-ige alkalilösliche Dispersion mit einem pH-Wert von 3.1.

Beispiel 2:

In einem 16 l Reaktor wurden 11.85 l demineralisiertes Wasser, 234.4 g Acrylsäure, 1.40 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-Methylether (45 EO-Einheiten) (Bisomer[®] S20W, 60 % in H₂O), 468.7 g Kalium-2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat (50 % in H₂O) und 468.3 g Methacrylat-Polypropylenglykol (9 PO-Einheiten) (Blemmer[®] PP500) vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 80°C erwärmt und danach eine Stoßdosierung von 210 g des Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (WAKO[®] V50, 3 % in H₂O) zugegeben. Die Initiator dosierung wurde nach 5 Minuten mit 400 g/h eingefahren und lief über eine Zeitraum von 2.5 Stunden.

Danach wurde noch eine Stoßdosierung von 75 g der Initiatorlösung zugegeben, für 30 Minuten die Temperatur bei 80°C gehalten und anschließend der Ansatz auf 25°C abgekühlt.

Man erhielt eine 8.4 %-ige alkalilösliche Dispersion mit einem pH-Wert von 3.2.

Beispiel 3:

In einem 16 l Reaktor wurden 11.83 l demineralisiertes Wasser, 234.2 g Acrylsäure, 1.42 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-Methylether (45 EO-Einheiten) (Bisomer[®] S20W, 60 % in H₂O), 468.4 g Kalium-2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat (50 % in H₂O) und 468.9 g Methacrylat-Polypropylenglykol (9 PO-Einheiten) (Blemmer[®] PP500) vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 80°C erwärmt und danach eine Stoßdosierung von 210 g einer wässrigen Kaliumpersulfat-Lösung (3 % in H₂O) zugegeben. Die Initiator dosierung wurde nach 5 Minuten mit 400 g/h eingefahren und lief über eine Zeitraum von 2.5 Stunden.

Danach wurde noch eine Stoßdosierung von 75 g der Initiatorlösung zugegeben, für 30 Minuten die Temperatur bei 80°C gehalten und anschließend der Ansatz auf 25°C abgekühlt.

Man erhielt eine 8.7 %ige alkalilösliche Dispersion mit einem
5 pH-Wert von 3.1.

Beispiel 4:

In einem 16 l Reaktor wurden 11.79 l demineralisiertes Wasser, 234.5 g Acrylsäure, 1.51 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-

10 Methylether (45 EO-Einheiten) (Bisomer® S20W, 60 % in H₂O), 335.2 g Kalium-2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat (50 % in H₂O) und 235.0 g Methacrylat-Polypropylenglykol (9 PO-Einheiten) (Blemmer® PP500) vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 80°C erwärmt und danach eine Stoßdosierung von 210 g 2,2'-Azobis(2-

15 methylpropionamidin)dihydrochlorid (WAKO® V50, 3 % in H₂O) zugegeben. Die Initiatordosierung wurde nach 5 Minuten mit 400 g/h eingefahren und lief über einen Zeitraum von 2.5 Stunden. Danach wurde noch eine Stoßdosierung von 75 g der Initiatorlösung zugegeben, für 30 Minuten die Temperatur bei 80°C gehalten und anschließend der Ansatz auf 25°C abgekühlt.

20 Man erhielt eine 9.2 %-ige alkalilösliche Dispersion mit einem pH-Wert von 3.3.

Beispiele 5 und 6:

25 Die Beispiele 3 und 4 wurden mit Natriumpersulfat als Initiator wiederholt. Man erhielt alkalilösliche Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 9.1 bzw. 9.0 % und einem pH von 3.2.

Beispiel 7:

30 In einem 16 l Reaktor wurden 4.1 l demineralisiertes Wasser, 1.6 l 3%-ige Kaliumhydroxid-Lösung, 181.6 g Acrylsäure, 1.2 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-Methylether (45 EO-Einheiten) (BisomerS20W®, 60 %-ig in H₂O) vorgelegt. Danach wurde eine Lösung aus 127.8 g 2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat, 24.2
35 g Methallylsulfonat (Geropon MLSA®) in 193.7 g demineralisiertem Wasser sowie 181.6 g Methacrylat-Polypropylenglykolether (9 PO Einheiten) (Blemmer PP500) hinzugegeben und auf 73°C

aufgeheizt. 433.4 g des Initiators 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (Wako VA-044; 10 %-ig in H₂O) wurde über 3 h hinzudosiert. Nach vollständiger Dosierung wurde die Temperatur bei 73°C gehalten und der Ansatz anschließend auf 25°C abgekühlt. Man erhielt ein 14.5 %-ige alkalilösliche Dispersion mit einem pH-Wert von 3.3.

Beispiel 8:

In einem 16 l Reaktor wurden 3.9 l demineralisiertes Wasser, 1.6 l 3 %-ige Kaliumhydroxid-Lösung, 181.6 g Acrylsäure, 1.4 kg Methacrylat-Polyethylenglykol-Methylether (45 EO-Einheiten) (Plex-6934®, 50 %-ig in H₂O) vorgelegt. Danach wurde eine Lösung aus 127.8 g 2-Acrylamido-2-Methyl-propansulfonat, 24.2 g Methallylsulfonat (Geropon MLSA®) in 193.7 g demineralisiertem Wasser sowie 181.6 g Methacrylat-Polypropylenglykolether (9 PO Einheiten) (Blemmer PP500) hinzugegeben und auf 73°C aufgeheizt. 433.4 g des Initiators 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (Wako VA-044; 10 %-ig in H₂O) wurde über 3 h hinzudosiert. Nach vollständiger Dosierung wurde die Temperatur bei 73°C gehalten und der Ansatz anschließend auf 25°C abgekühlt. Man erhielt ein 14.8 %-ige alkalilösliche Dispersion mit einem pH-Wert von 3.3.

Die Dispersionen aus den Beispielen 1 bis 6 wurden mit einer Polyvinylalkohol-stabilisierten Vinylacetat-Ethylen Dispersion (Festgehalt 58 %, Glasübergangstemperatur T_g = 17°C) sowie 5 Gew.-% teilverseiftem Polyvinylalkohol (Hydrolysegrad ca. 90 Mol-%) unter Verwendung von 16 Gew.-% Antiblockmitteln mittels einer Druckdüse in einem Gleichstrom-Trockenturm einem Sprühtrocknungsprozeß unterworfen.

Man erhielt rieselfähige, redispergierbare, blockfreie Dispersionspulver (Pulver 1 bis 6) mit einer Schüttdichte von 400 bis 550 g/l.

Die durch Sprühtrocknung hergestellten Redispersionspulver wurden im Vergleich zu Marktprodukten in der in Tabelle 1 angegebenen Selbstverlaufsmassen-Formulierung untersucht. Die

einzelnen Komponenten wurden trocken gemischt und anschließend mit 24 g Wasser pro 100 g Trockenmischung angerührt.

Tabelle 1:

5

Menge [g]	Rohstoff	Hersteller / Lieferant
110.0	Tonerdeschmelzzement Ternal RG	Lafarge Aluminates int.
240.0	Portlandzement CEM I 42.5 R	Milke-Zement GmbH & Co.KG
50	Anhydrit	Hilliges Gipswerke KG
1.50	Kalkhydrat	Walhalla Kalkwerke
269.0	Calciumcarbonat Omyacarb 20 BG	Omya GmbH
25.0	RD-Pulver 1 bis 6	
300.0	Quarzsand F31	Quarzwerke GmbH
1.3	Weinsäure	Merck Eurolab GmbH
1.0	Li ₂ CO ₃	Merck Eurolab GmbH
1.0	Entschäumer, Agitan P 801	Münzing Chemie GmbH
1.2	Cellulose, Tylose H 20 P2	Clariant GmbH
1000		

Anwendungstechnische Prüfungen:

10 Bestimmung des Ausbreitmaßes (Ausb.):

Die Bestimmung des Fließverhaltens erfolgte nach DIN EN 12706 nach einem Zeitraum von 1, 15 und 30 Minuten.

Bestimmung der Biegezugfestigkeit (BZ):

15 Die Bestimmung der Biegezugfestigkeit erfolgte nach 1 Tag (1d) und 7 Tagen (7d) und wurde in Anlehnung an prEN 13851 an Prismen 40 x 40 x 160 mm³ vorgenommen.

Bestimmung der Druckfestigkeit (DF):

20 Die Bestimmung der Druckfestigkeit erfolgte nach 1 Tag (1d) und 7 Tagen (7d) und wurde in Anlehnung an prEN 13851 an Normprismen 40 x 40 x 160 mm³ vorgenommen.

25 Als Vergleichsmischung V1 diente ein Mörtel mit einem Re-dispersionspulver auf Basis eines mit Polyvinylalkohol stabi-

lisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymers mit $T_g = 17^\circ\text{C}$ (RE 5011L, Wacker Chemie GmbH) und 4.6 ‰ Casein 90 mesh (Fa. Wengenroth) als Dispergiermittel.

- 5 Als Vergleichsmischung V2 diene ein Redispersionspulver auf Basis eines mit Polyvinylalkohol stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymers mit einer $T_g = 21^\circ\text{C}$ und einem festen zuge-
- 10 mischten Polycarboxylatetherverflüssiger auf Basis Methacrylsäure/Methoxypolyethylenglycolmethacrylat (ca. 17 mol Ethylenoxid). Es handelt sich um ein Handelsprodukt der Firma Elotex, das Pulver Elotex FL51.

- 15 Als Vergleichsmischung V3 diene ein Redispersionspulver auf Basis eines Styrol-Butylacrylat-Copolymers mit einer Glasübergangstemperatur $T_g = 16^\circ\text{C}$ und einem dispergierenden Verdü-
- 20 sungsschutzkolloid aus einem wasserlöslichen Copolymer Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Hydroxyethylacrylat (ca. 30/10/60). Es handelt sich um ein Handelsprodukt der Firma BASF AG, das Pulver Acronal DS 3504.

Tabelle 2:

RD-Pulver	Ausbreitmaß 1' [cm]	Ausb. 15' [cm]	Ausb. 30' [cm]	BZ 1d/7d [N/mm ²]	DF 1d/7d [N/mm ²]
Pulver 1	16.4	16.3	16.1	3.91/6.30	14.89/23.10
Pulver 2	16.2	16.0	15.9	3.82/6.21	14.98/22.91
Pulver 3	15.9	15.8	15.8	3.96/6.41	15.02/23.17
Pulver 4	16.2	16.2	15.9	3.84/6.32	14.79/22.67
Pulver 5	16.6	16.4	16.3	3.95/6.38	14.94/23.02
Pulver 6	16.3	16.1	15.8	3.88/6.15	14.82/22.73
Pulver V1	16.2	16.1	15.9	3.61/5.78	14.21/21.30
Pulver V2	15.7	15.4	14.2	3.38/5.17	13.89/19.14
Pulver V3	13.8	7.2	-	-	-

Diskussion der Ergebnisse:

25

Die mit den Versuchsprodukten hergestellten Pulver 1 bis 6 modifizierten Mörtel weisen gegenüber der caseinhaltigen Ver-

gleichsmischung V1 vergleichbare Verarbeitungseigenschaften des Frischmörtels auf. Das Ausbreitmaß bleibt nahezu konstant über die Zeit. Die Anfangsfestigkeiten nach 1 d liegen um 4 bis 10 % über denen von V1.

- 5 Der Zusatz von V2 und V3 bewirkt in der eingesetzten Rezeptur teilweise eine Reduktion des Ausbreitmaßes über die Zeit sowie niedrigere Festigkeiten.

Rheologische Messungen:

10

Für die Messungen wurden die in Tabelle 3 angegebenen Rezepturen für das Referenzsystem und das Versuchssystem eingesetzt. Beide Mischungen wurden mit 35 g Wasser auf 100 g Trockenmischung angerührt.

15

- Die Komponenten wurden trocken vorgemischt, anschließend wurde das Wasser zu der Mischung gegeben und 1 Minute mit einem Dissolver (\varnothing Rührscheibe 5 cm) bei 1000 U/min. gerührt. Bei caseinhaltigen Mischungen bzw. den Versuchssystemen betrug die nachfolgende Reifezeit 5 Minuten, bei Zementleimen mit synthetischen Verflüssigern 2 Minuten. Abschließend wurde einheitlich 10 Sekunden bei 1000 U/min. gerührt.

Tabelle 3:

25

Rohstoff	Referenzsystem	Versuchssystem
Portlandzement CEM I 42.5 R	61 Gew.-%	61 Gew.-%
Tonerdeschmelzzement Ternal RG	20 Gew.-%	20 Gew.-%
Anhydrit	15.3 Gew.-%	15.6 Gew.-%
Verdicker	0.35 Gew.-%	0.35 Gew.-%
Verzögerer	1 Gew.-%	1 Gew.-%
Pulver 1 ohne Dispergiermittel	2 Gew.-%	-
Verflüssiger Melflux® 1641' oder Casein	0.35 Gew.-%	-
Pulver 1	-	2 Gew.-%

Melflux 1641 ist ein pulverförmiger Verflüssiger der Degussa. (SKW Polymers).

Vor Beginn der rheologischen Untersuchung wurden das Referenz- und Versuchssystem durch Variation des Wassergehaltes und/oder des Dispergiermittelgehaltes auf ein Ausbreitmaß nach 1 Minute von 15 ± 0.5 cm eingestellt. Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an DIN EN 12706 (Ausgabe Dez. 1999).

Die rheologischen Untersuchungen erfolgten mit einem luftgelagerten Rheometer (MC 200, Fa. Paar-Physika) mit eingebautem Zylindermeßsystem (MS-Z 40 P). Die Anfangsviskosität der Zementleime betrug 1000-6000 mPas. In Oszillation durchgeführte Zeitversuche mit jeder Probe bei niedriger Deformation (γ : 0.01 - 1 %) und Kreisfrequenz (ω : 1 - 10 /s) stellten sicher, dass die Ergebnisse der späteren Belastungs- und Entlastungsversuche nicht auf erste Abbindeprozesse oder Erhärtungsvorgänge zurückzuführen waren.

Das Messprogramm für die Belastungs- und Entlastungsversuche ist in 3 Abschnitte gegliedert. In den Abschnitten 1 und 3 erfolgt die Oszillationsmessung innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs bei einer Deformation von $\gamma = 0.1$ % und einer Kreisfrequenz $\omega = 10$ /s. Die Belastung (Abschnitt 2) erfolgt außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs (Deformation $\gamma = 100$ %, Kreisfrequenz $\omega = 10$ /s).

Es wurden folgende Messkurven erhalten:

Patentansprüche:

1. Dispergiermittel auf der Basis von Copolymerisaten erhältlich durch Polymerisation von
- 5 a) 5 bis 70 Gew.-% einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Anhydride, mit
- 10 jeweils 4 bis 8 C-Atome, sowie (Meth)acrylsäuremonoester von Dialkoholen mit 2 bis 8 C-Atomen,
- b) 1 bis 40 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte, sulfonat- oder sulfat-funktionelle Verbindungen,
- 15 c) 10 bis 80 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Verbindungen von Polyethylenglykolen mit 1 bis 300 Ethylenoxideinheiten, und endständigen OH-Gruppen oder Ethergruppen -OR', wobei R' ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Rest mit 1
- 20 bis 40 C-Atomen sein kann,
- d) 5 bis 80 Gew.-% von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Verbindungen von Polyalkylenglykol mit 1 bis 300 Alkylenoxideinheiten von Alkylengruppen mit 3 bis 4 C-Atomen, und endständigen
- 25 OH-Gruppen oder Ethergruppen -OR', wobei R' ein Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-Rest mit 1 bis 40 C-Atomen sein kann,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf 100 Gew.-% aufaddieren.
- 30
2. Dispergiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Monomereinheiten a) von einem oder mehreren Monomeren ableiten aus der Gruppe umfassend Acrylsäure,
- 35 Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, sowie die Salze der genannten Carbonsäuren, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethyl(meth)acry-

lat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat.

3. Dispergiermittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Monomereinheiten b) von einem oder mehreren Monomeren ableiten aus der Gruppe umfassend Vinylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Styrolsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Methallylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, p-Methallyloxyphenylsulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, und Sulfonsäuren der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{X}-\text{CR}^2\text{R}^3-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{H}$ sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wobei $\text{X} = \text{O}$ oder NH , und R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und die Bedeutung H und C_1 - bis C_3 -Alkyl haben, und R^4 C_1 - bis C_4 -Alkylen ist.
4. Dispergiermittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Monomereinheiten c) von einem oder mehreren Monomeren ableiten aus der Gruppe umfassend Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polyethylenglykolen und deren Alkylether mit 1 bis 6 C-Atomen, jeweils mit 1 bis 150 Ethylenoxideinheiten.
5. Dispergiermittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Monomereinheiten d) von einem oder mehreren Monomeren ableiten aus der Gruppe umfassend Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polypropylenglykolen und Polybutylenglykolen sowie deren Alkylether mit 1 bis 6 C-Atomen, mit jeweils 3 bis 100 Alkylenoxideinheiten.
6. Dispergiermittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Monomereinheiten d) von einem oder mehreren Monomeren ableiten aus der Gruppe umfassend Acrylsäureester und Methacrylsäureester von Polypropylenglykolen und Polybutylenglykolen, welche 3 bis 35 Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten enthalten, auf welche 5 bis 80 Ethylenoxid-Einheiten aufgekappt sind.

7. Dispergiermittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass noch hydrophobe Comonomereinheiten e) enthalten sind, welche sich von (Meth)acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen oder Vinylaromaten ableiten.
8. Dispergiermittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei diesen in Rezepturen von selbstverlaufenden, hydraulisch abbindenden Massen bei Belastung im linear-viskoelastischen Bereich der Speichermodul G' über dem Verlustmodul G'' liegt, bei Belastung außerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches ein Tangens des Verlustwinkels < 80 resultiert, und bei anschließender Relaxierung innerhalb von weniger als 15 min. der Speichermodul G' wieder über dem Verlustmodul G'' liegt.
9. Verfahren zur Herstellung der Dispergiermittel von Anspruch 1 bis 8 mittels radikalisch initierter Polymerisation.
10. Verwendung der Dispergiermittel von Anspruch 1 bis 8 bei der Sprühtrocknung von wässrigen Polymerdispersionen von Homo- oder Mischpolymerisaten aus einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide.
11. Verwendung der Dispergiermittel von Anspruch 1 bis 8 als Zementverflüssiger.
12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergiermittel als Verdüsungshilfe bei der Sprühtrocknung von wässrigen Dispersionen von Vinylacetat-Homopolymerisaten, Mischpolymerisaten von Vinylacetat mit Ethylen, Mischpolymerisaten von Vinylacetat mit Ethylen und einem oder mehreren weiteren Vinylestern, Mischpolymer-

risaten von Vinylacetat mit Ethylen und Acrylsäureester, Mischpolymerisaten von Vinylacetat mit Ethylen und Vinylchlorid, Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisaten, Styrol-1,3-Butadien-Copolymerisaten verwendet werden.

5

13. Verwendung der nach Anspruch 12 erhältlichen Redispersionspulver in bauchemischen Produkten, gegebenenfalls in Verbindung mit hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hütten-, Magnesia-,
10 , Phosphatzement), oder Gips, Kalk und Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Verlaufsmassen, Dichtschlämmen, Fugenmörtel und Farben.

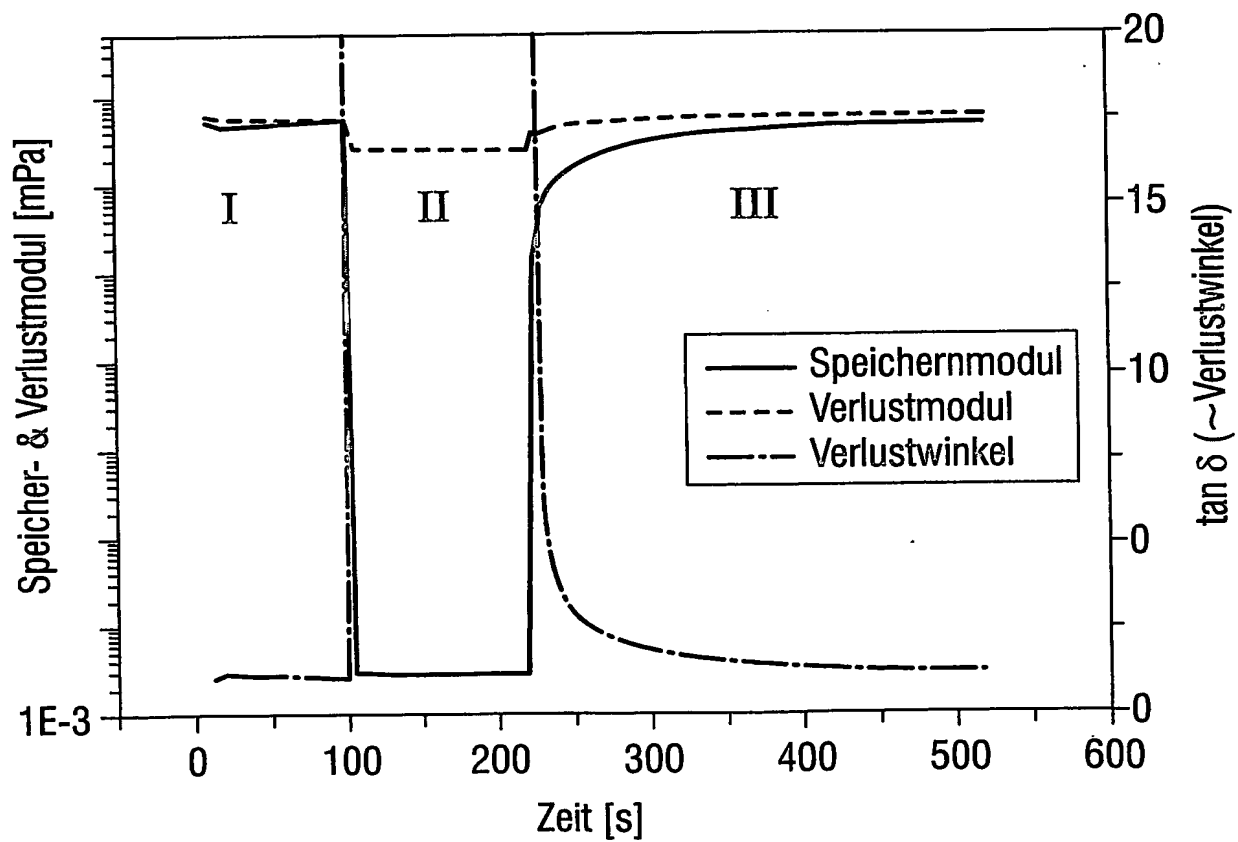
15

14. Verwendung nach Anspruch 13 in selbstverlaufenden Bodenspachtelmassen und Fließestrichen.

20

15. Verwendung von Dispergiermittel gemäß Anspruch 1 bis 8 enthaltenden Redispersionspulvern als Zusatz mit verflüssigender Wirkung.

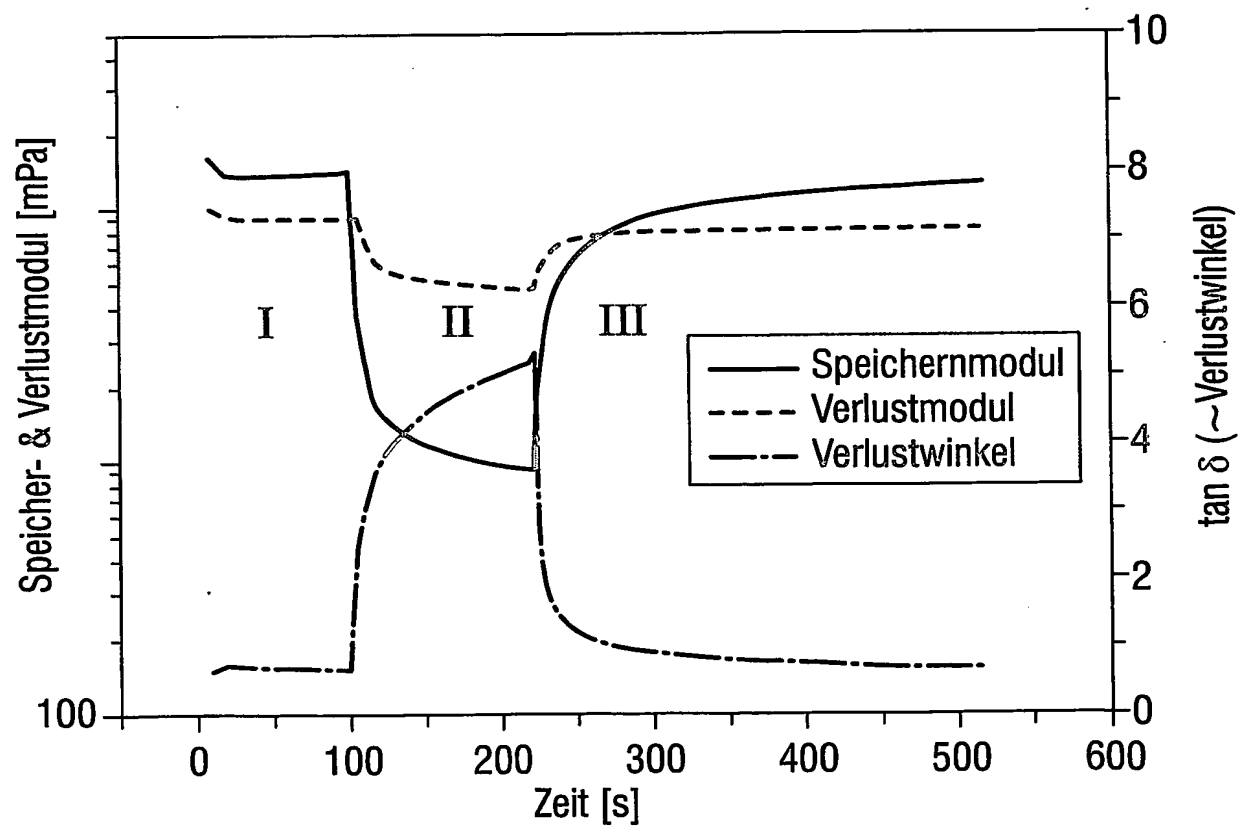
1 / 3

Fig. 1 Zementleim, konventioneller Verflüssiger

2 / 3

Fig. 2

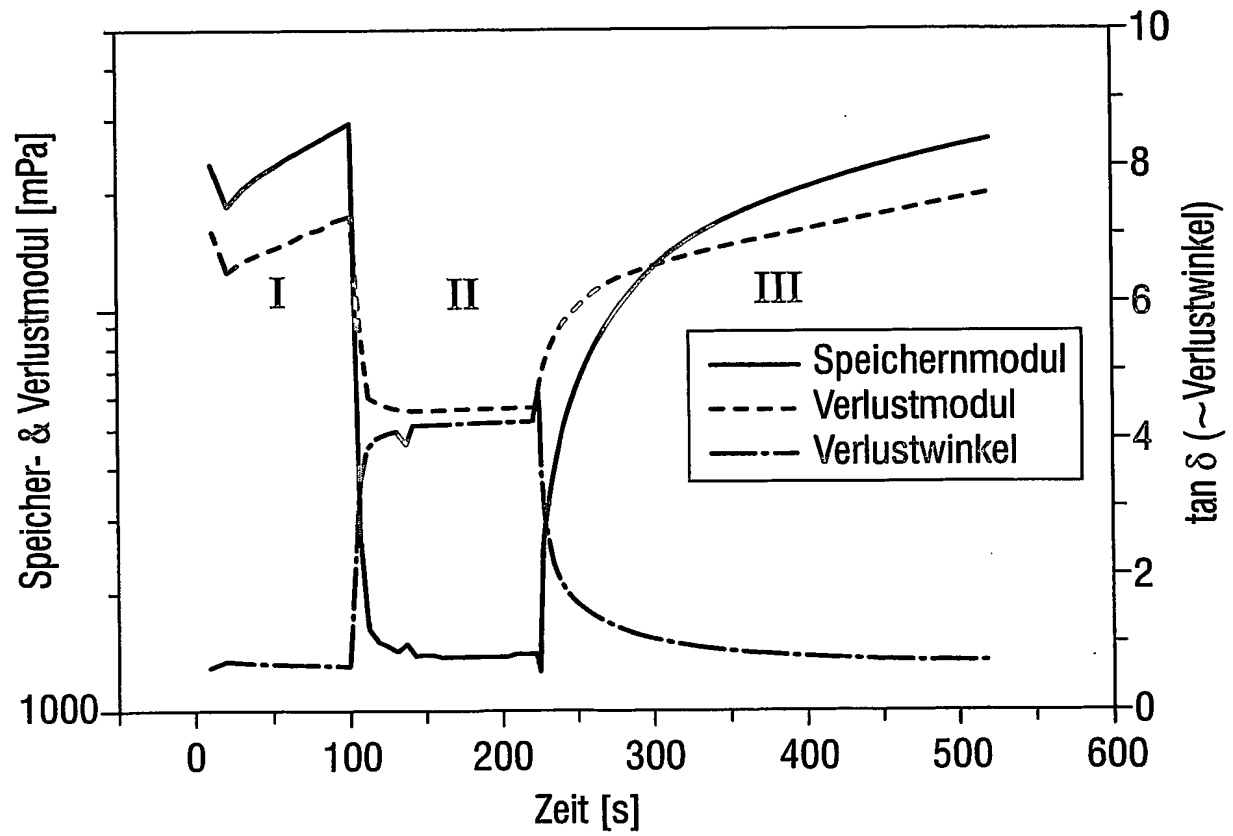
Zementleim mit Casein



3 / 3

Fig. 3

Zementleim Pulver 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B24/26 C04B24/32 C04B24/16 C04B24/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 090 901 A (TAKEMOTO YUSHI KK) 11 April 2001 (2001-04-11) paragraph '0009! - paragraph '0035! ----	1-15
A	DE 198 06 482 A (SKW TROSTBERG AG) 19 August 1999 (1999-08-19) page 3, line 1 -page 5, line 68; claims 1-21 ----	1-15
A	US 5 362 829 A (TAKEMOTO YUSHI KK) 8 November 1994 (1994-11-08) the whole document ----	1-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11 May 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">24/05/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Luethe, H</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002211

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1090901	A	11-04-2001	JP 3327901 B2	24-09-2002
			JP 2001172383 A	26-06-2001
			CA 2322899 A1	08-04-2001
			EP 1090901 A2	11-04-2001
			JP 2003002720 A	08-01-2003
			TW 500705 B	01-09-2002
			US 6444780 B1	03-09-2002
DE 19806482	A	19-08-1999	DE 19806482 A1	19-08-1999
			AT 245666 T	15-08-2003
			CA 2262068 A1	17-08-1999
			DE 59906315 D1	28-08-2003
			EP 0936228 A1	18-08-1999
			JP 11335426 A	07-12-1999
			US 6187887 B1	13-02-2001
US 5362829	A	08-11-1994	JP 2628486 B2	09-07-1997
			JP 6206750 A	26-07-1994
			CA 2107267 A1	31-03-1994
			DE 69306717 D1	30-01-1997
			DE 69306717 T2	15-05-1997
			EP 0590983 A1	06-04-1994
			KR 9604379 B1	02-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002211

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B24/26 C04B24/32 C04B24/16 C04B24/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 090 901 A (TAKEMOTO YUSHI KK) 11. April 2001 (2001-04-11) Absatz '0009! - Absatz '0035! ----	1-15
A	DE 198 06 482 A (SKW TROSTBERG AG) 19. August 1999 (1999-08-19) Seite 3, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 68; Ansprüche 1-21 ----	1-15
A	US 5 362 829 A (TAKEMOTO YUSHI KK) 8. November 1994 (1994-11-08) das ganze Dokument -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002211

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1090901 A	11-04-2001	JP 3327901 B2	24-09-2002
		JP 2001172383 A	26-06-2001
		CA 2322899 A1	08-04-2001
		EP 1090901 A2	11-04-2001
		JP 2003002720 A	08-01-2003
		TW 500705 B	01-09-2002
		US 6444780 B1	03-09-2002
DE 19806482 A	19-08-1999	DE 19806482 A1	19-08-1999
		AT 245666 T	15-08-2003
		CA 2262068 A1	17-08-1999
		DE 59906315 D1	28-08-2003
		EP 0936228 A1	18-08-1999
		JP 11335426 A	07-12-1999
		US 6187887 B1	13-02-2001
US 5362829 A	08-11-1994	JP 2628486 B2	09-07-1997
		JP 6206750 A	26-07-1994
		CA 2107267 A1	31-03-1994
		DE 69306717 D1	30-01-1997
		DE 69306717 T2	15-05-1997
		EP 0590983 A1	06-04-1994
		KR 9604379 B1	02-04-1996